

**BEST AVAILABLE COPY****PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 10-212598  
 (43)Date of publication of application : 11.08.1998

(51)Int.Cl. C25D 15/02

(21)Application number : 09-029638  
 (22)Date of filing : 28.01.1997

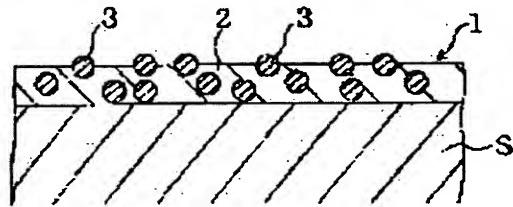
(71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD  
 (72)Inventor : KAKEGAWA HIROYA  
 TAJIRI HIROYUKI

**(54) COMPOSITE PLATING COATING, COMPOSITE PLATING SOLUTION AND FORMATION OF COMPOSITE PLATING COATING**

**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain practical composite plating coating stable to friction and having water repellency by dispersing water repellent particles composed of a water repellent layer made of a fluorinated compound on the surface and a core having functional groups capable of chemically bonding with this on the surface.

SOLUTION: The surface of a substrate S is provided with composite plating coating 1 composed of a metallic base material layer 2 of Ni or the like and water repellent particles 3 dispersed into the layer. The water repellent particles 3 are composed of a core and a water repellent layer of a fluorinated compound arranged on the surface. Furthermore, this core is chemically bonded with the fluorinated compound. As the fluorinated compound, aromatic fluorocarbons, fluorinated pitch or the like having a monofluorocarbon structure or an acid anhydride structure are preferably used. Moreover, as the functional groups, amino groups, hydroxyl groups, alcoholate groups, phenolate groups, alkali metal bases with acid, mercapt groups, epoxy groups or the like are suitable, and they can be applied to the surface of the core by using a surface treating agent.



**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 19.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3524709

[Date of registration] 20.02.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-212598

(43) 公開日 平成10年(1998)8月11日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 25 D 15/02

識別記号

F I

C 25 D 15/02

H

審査請求 未請求 請求項の数11 FD (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平9-29638

(22) 出願日 平成9年(1997)1月28日

(71) 出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72) 発明者 掛川 宏弥

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(72) 発明者 田尻 博幸

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

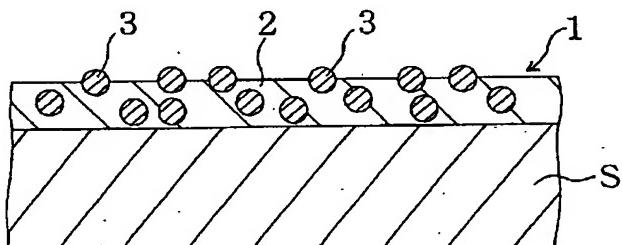
(74) 代理人 弁理士 市川 恒彦

(54) 【発明の名称】 複合メッキ被膜、複合メッキ液および複合メッキ被膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 摩擦に対して安定でありかつ実用的な、撥水性を有する複合メッキ被膜を実現する。

【解決手段】 複合メッキ被膜1は、金属母材層2と、金属母材層2中に分散された撥水性粒子3とを備えている。撥水性粒子3は、コアと、その表面に配置されたフッ化化合物による撥水層を有している。ここで、撥水性粒子3のコアは、撥水層を構成するフッ化化合物と化学結合可能な官能基を表面に有している。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】金属母材層と、

前記金属母材層中に分散された撥水性粒子とを含み、前記撥水性粒子は、コアおよび前記コアの表面に配置されたフッ化化合物による撥水層を有し、前記コアは、前記フッ化化合物と化学結合可能な官能基を前記表面に有している、複合メッキ被膜。

【請求項2】前記コアの前記官能基が、前記フッ化化合物と化学結合している、請求項1に記載の複合メッキ被膜。

【請求項3】前記フッ化化合物がモノフルオロカーボン構造および酸無水物構造のうちの少なくとも1つの化学構造を含んでいる、請求項1または2に記載の複合メッキ被膜。

【請求項4】前記フッ化化合物が、前記モノフルオロカーボン構造を有する芳香族フルオロカーボン類およびその誘導体、並びにフッ化ピッチからなる群から選ばれた少なくとも1種である、請求項3に記載の複合メッキ被膜。

【請求項5】前記コアの前記官能基は、アミノ基、水酸基、アルコラート基、フェノラート基、酸のアルカリ金属塩基、メルカプト基およびエポキシ基からなる群から選ばれた少なくとも1つである、請求項3または4に記載の複合メッキ被膜。

【請求項6】前記官能基は、表面処理剤を用いて前記コアの表面に付与されている、請求項1、2、3、4または5に記載の複合メッキ被膜。

【請求項7】分散された撥水性粒子を含む金属母材層からなる複合メッキ被膜を形成するための複合メッキ液であって、前記金属母材層を形成するための金属塩溶液と、前記撥水性粒子とを含み、前記撥水性粒子は、コアおよび前記コアの表面に配置されたフッ化化合物による撥水層を有し、前記コアは、前記フッ化化合物と化学結合可能な官能基を前記表面に有している、複合メッキ液。

【請求項8】前記フッ化化合物がフッ化ピッチである、請求項6に記載の複合メッキ液。

【請求項9】界面活性剤をさらに含んでいる、請求項7または8に記載の複合メッキ液。

【請求項10】基材に対し、分散された撥水性粒子を含む金属母材層からなる複合メッキ被膜を形成するための方法であって、前記金属母材層を形成するための金属塩溶液と前記撥水性粒子とを含み、前記撥水性粒子が、コアおよび前記コアの表面に配置されたフッ化化合物による撥水層を有し、前記コアが、前記フッ化化合物と化学結合可能な官能基を前記表面に有している複合メッキ液を用意する工程と、前記複合メッキ液中に前記基材を浸漬し、前記基材に対

してメッキ法を適用する工程と、を含む複合メッキ被膜の形成方法。

【請求項11】前記メッキ法により得られた複合メッキ被膜を熱処理する工程をさらに含む、請求項10に記載の複合メッキ被膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、メッキ被膜、メッキ液およびメッキ被膜の形成方法、特に、複合メッキ被膜、複合メッキ液および複合メッキ被膜の形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】金属製や樹脂製の基材に対して撥水性を付与するための被膜として、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系樹脂からなるものが知られている。ところが、当該フッ素系樹脂は、軟化流動しにくいため、細かな金属管の内面や複雑な凹凸形状を有する部材の表面に対して均一な被膜を形成するのが困難である。そこで、複雑な形状等を有する部材の表面等に対して均一な撥水性を付与することができる被膜として、フッ素系化合物の粒子またはフッ素系化合物により処理された粒子が分散された複合メッキ被膜が提案されている。

【0003】例えば、特開平7-26397号公報には、金属母材層中にフッ化ピッチ微粒子などのフッ素系化合物微粒子を分散共析させた複合メッキ被膜が示されている。また、特開平7-90691号公報には、フッ化処理されたフッ素樹脂またはフッ化グラファイトからなる撥水性樹脂層により外面が被覆された硬質母材粒子を金属母材層中に分散共析させた複合メッキ被膜が示されている。これらの複合メッキ被膜は、高い撥水性を示すフッ素系化合物微粒子またはフッ素系化合物により処理された微粒子を金属母材層中に含んでいるために撥水性が高く、しかも慣用的なメッキ手法により形成することができることから、複雑な形状等を有する部材の表面等に対しても均一に形成することができる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】特開平7-26397号公報に記載された複合メッキ被膜は、金属母材層中に分散されたフッ化ピッチ微粒子などのフッ素系化合物微粒子が摩擦を受けると脱落しやすい。したがって、この複合メッキ被膜は、それから脱落したフッ素系化合物微粒子により周辺環境を汚染するおそれがあり、また、形成初期には高い撥水性を発揮し得るが、摩擦を受けると撥水性が徐々に低下してしまうものと予想される。

【0005】一方、特開平7-90691号公報に記載された複合メッキ被膜は、フッ化処理されたフッ素樹脂またはフッ化グラファイトにより外面が被覆された硬質母材粒子を用いる必要があるので、実用性が乏しい。すなわち、この複合メッキ被膜を形成するために用いられる粒子は、硬質母材粒子の外面に対してフッ化処理され

たフッ素樹脂またはフッ化グラファイトを被覆することにより調製されるが、フッ化処理されたフッ素樹脂を硬質母材粒子の表面に被覆するのは上述のような軟化流動性の観点から極めて困難であり、また、フッ化グラファイトを用いる場合にはそれを物理的な手段（例えば、高速気流中衝撃装置）を用いて硬質母材粒子の表面に強制的に付着させる必要があることから、当該粒子の製造自体が極めて困難である。

【0006】本発明の目的は、摩擦に対して安定でありかつ実用的な、撥水性を有する複合メッキ被膜を実現することにある。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明に係る複合メッキ被膜は、金属母材層と、コアおよび当該コアの表面に配置されたフッ化化合物による撥水層を有しかつ金属母材層中に分散された撥水性粒子とを備えている。ここで、撥水性粒子のコアは、フッ化化合物と化学結合可能な官能基を表面に有している。なお、コアの官能基は、例えば、フッ化化合物と化学結合している。

【0008】なお、フッ化化合物は、例えば、モノフルオロカーボン構造および酸無水物構造のうちの少なくとも1つの化学構造を含んでいる。このフッ化化合物は、例えば、モノフルオロカーボン構造を有する芳香族フルオロカーボン類およびその誘導体、並びにフッ化ピッチからなる群から選ばれた少なくとも1種である。一方、コアの官能基は、例えば、アミノ基、水酸基、アルコート基、フェノラート基、酸のアルカリ金属塩基、メルカプト基およびエポキシ基からなる群から選ばれた少なくとも1つである。このような官能基は、例えば、表面処理剤を用いてコアの表面に付与されている。

【0009】また、本発明にかかる複合メッキ液は、分散された撥水性粒子を含む金属母材層からなる複合メッキ被膜を形成するためのものである。この複合メッキ液は、金属母材層を形成するための金属塩溶液と、撥水性粒子とを含んでいる。撥水性粒子は、コアおよび当該コアの表面に配置されたフッ化化合物による撥水層を有し、コアは、フッ化化合物と化学結合可能な官能基を表面に有している。

【0010】このような複合メッキ液において、撥水性粒子の撥水層を構成するフッ化化合物は、例えば、フッ化ピッチである。また、複合メッキ液は、例えば、界面活性剤をさらに含んでいる。

【0011】さらに、本発明に係る複合メッキ被膜の形成方法は、基材に対し、分散された撥水性粒子を含む金属母材層からなる複合メッキ被膜を形成するためのものである。この方法は、下記の工程を含んでいる。

◎金属母材層を形成するための金属塩溶液と撥水性粒子とを含み、撥水性粒子が、コアおよびコアの表面に配置されたフッ化化合物による撥水層を有し、コアが、フッ化化合物と化学結合可能な官能基を表面に有している複

合メッキ液を用意する工程。

◎複合メッキ液中に基材を浸漬し、基材に対してメッキ法を適用する工程。

【0012】なお、この方法は、例えば、メッキ法により得られた複合メッキ被膜を熱処理する工程をさらに含んでいる。

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

###### 複合メッキ被膜

10 本発明の複合メッキ被膜の概念図（縦断面図）を図1に示す。図において、複合メッキ被膜1は、基材S上に形成されており、金属母材層2と、当該金属母材層2中に分散共析された多数の撥水性粒子3とを主に備えている。ここで、撥水性粒子3は、金属母材層2の表面から一部が突出している。

【0014】金属母材層2は、通常のメッキ被膜を形成するための一般的な金属からなり、例えば、ニッケル、銅、亜鉛、スズ、鉄、鉛、カドミウム、クロム、金や銀などの貴金属類、およびこれらの合金などを用いて形成されている。このような金属母材層2の種類は、基材Sに対して複合メッキ被膜1を形成する目的、基材Sとの密着性および使用環境下での耐食性などを考慮して適宜選択され得る。

【0015】金属母材層2の厚さは、特に限定されるものではないが、通常、3～20μmに設定するのが好ましい。この厚さが3μm未満の場合は、後述する撥水性微粒子3のコア4として粒径が1μm以下の微粒子を用いる必要があり、工業的な観点から結果的にコスト高となる。逆に、20μmを超えると、メッキコストが高くなる場合がある。

【0016】撥水性粒子3は、図2に示す様に、コア4と、その表面に配置された撥水層5とから主に構成されている。コア4は、樹脂などの有機材料、金属、セラミック、鉱物などの無機材料からなるものであり、球状、円柱状、りん片状などの種々の形状に形成されたものである。なお、図2では、コア4が球状に示されているが、これは本発明を限定するものではない。このようなコア4を有機材料としての樹脂を用いて構成する場合、撥水性微粒子3を微粒子化し易いことなどの観点から、例えば、懸濁重合されたポリアミド樹脂（ナイロン）やポリウレタン樹脂などを用いることができる。また、無機材料を用いてコア4を構成する場合は、利用可能な金属の具体例としてアルミニウムなどを、セラミックの具体例としてシリコーンカーバイドなどを、さらに鉱物の具体例として、タルク、シリカ、ムライトなどを挙げることができる。

【0017】なお、複合メッキ被膜1の熱衝撃に対する安定性を高める観点および複合メッキ被膜1を使用する温度領域の観点から、コア4を構成する材料は、金属母材層2を構成する金属材料との熱膨張係数の差を考慮し

て選択して用いるのが好ましい。

【0018】このようなコア4は、撥水層5を構成する、後述するフッ化化合物と化学結合反応可能な官能基をその表面に有している。このような機能を発揮し得る官能基は、撥水層5に用いるフッ化化合物の種類により異なるが、例えば、アミノ基、水酸基、アルコラート基、フェノラート基、酸のアルカリ金属塩基、メルカプト基およびエポキシ基などである。コア4は、これらの官能基を2種類以上有していてもよい。

【0019】なお、上述の各種官能基のうち、アミノ基は、下記の式で示されるような第1級、第2級または第3級のアミノ基のうちのいずれのものであってもよい。また、ここでのアミノ基は、アミド基およびウレタン結合をも含む概念である。

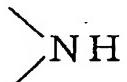
【0020】

【化1】

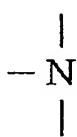
### 第1級アミノ基：



### 第2級アミノ基：



### 第3級アミノ基：



【0021】また、酸のアルカリ金属塩基としては、カルボン酸やスルホン酸のナトリウム塩基やカリウム塩基を例示することができる。さらに、上述のエポキシ基は、グリジル基をも含む概念である。

【0022】上述の官能基は、コア4を構成する有機材料または無機材料そのものが有するものであってもよいし、表面処理剤を用いてコア4の表面に付与されたものであってもよい。

【0023】前者の場合、アミノ基を有する有機材料としては、ポリアミン樹脂、ポリエチレンイミン樹脂、ポリ(トリメチレンイミン)樹脂、ポリアミド樹脂、ポリペプチド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ尿素樹脂、ポリイミド樹脂、ポリイミダゾール樹脂、ポリオキサゾール樹脂、ポリピロール樹脂、ポリアニリン樹脂、アラミド樹脂、ポリアクリルアミド樹脂などの窒素含有樹脂を例示することができる。水酸基を有する有機樹脂として

は、フェノール樹脂やセルロースを例示することができる。アルコラート基を有する有機樹脂としては、イオン交換樹脂を例示することができる。フェノラート基を有する有機樹脂としては、アルカリ処理したフェノール樹脂を例示することができる。酸のアルカリ金属塩基を有する有機樹脂としては、イオン交換樹脂を例示することができる。メルカプト基を有する有機樹脂としては、チオコールを例示することができる。

【0024】一方、後者の場合（表面処理剤を用いる場合）、コア4としては、目的とする官能基を付与するための表面処理剤と化学結合可能な化学構造を表面に有するものが用いられる。ここで、表面処理剤と反応し得る化学構造としては、例えば、水酸基、カルボキシル基およびカルボニル基などの官能基、金属酸化物、並びに  $\text{SiO}_2$  などのケイ素酸化物を挙げることができる。このような化学構造を表面に有するコア4としては、例えば、シリカを材料として形成されたものが挙げられる。

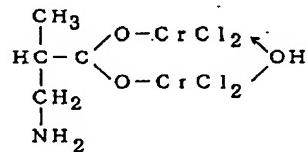
【0025】コア4に目的とする官能基を付与するための表面処理剤は、コア4の表面に存在する上述の化学構造と反応し得る化学構造部位と、コア4に付与すべき官能基とを有するものである。当該表面処理剤は、このような条件を満たすものであれば特に限定されるものではないが、例えば、コア4に付与すべき官能基を有するシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤および有機クロム系カップリング剤などを挙げることができる。

【0026】例えば、コア4に付与すべき官能基がアミノ基の場合は、表面処理剤として  $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $N-\beta-(\text{アミノエチル})-\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $n$ (ジメトキシメチルシリルプロピル)-エチレンジアミンなどのアミノ基を有するシランカップリング剤、イソプロピルトリ(N-アミドエチル・アミノエチル)チタネートなどのアミノ基を有するチタネート系カップリング剤、下記の構造式で示されるクロミッククロリド系化合物などのアミノ基を有する有機クロム系カップリング剤を用いることができる。

【0027】

【化2】

40



【0028】また、コア4に付与すべき官能基がエポキシ基の場合は、表面処理剤として、 $2-(3,4-$ エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランなどを用いるこ

50

とができる。これらの表面処理剤は、2種以上のものが併用されてもよい。

【0029】上述の各種表面処理剤を用いてコア4の表面に所定の官能基を付与する場合は、コア4を表面処理剤を用いて処理する。表面処理剤を用いてコア4を処理する方法としては、表面処理剤中にコア4を浸漬する方法、或いはコア4に対して表面処理剤を塗布する方法などが採用され得る。表面処理剤を塗布する場合には、例えば、刷毛、各種ローラー、スプレー等を用いることができる。また、コア4を表面処理剤の存在下で湿式粉碎する方法を採用することもできる。

【0030】コア4を上述の表面処理剤により処理する際の処理温度は、表面処理剤の種類等により異なり、特に限定されるものではないが、通常、室温～90℃に設定するのが好ましい。また、処理時間は、表面処理剤の種類や表面処理剤の処理方法により異なるが、例えば表面処理剤中にコア4を浸漬する場合は、浸漬時間を1～24時間に設定するのが好ましい。

【0031】なお、上述の表面処理剤により処理されたコア4は、後述する撥水層5を形成するための工程へ移る前に、予め十分に乾燥させておくのが好ましい。コア4の乾燥条件は、コア4の種類や耐熱温度にもよるが、通常、60～150℃で1～24時間に設定するのが好ましい。このようなコア4の乾燥処理は、減圧下で実施されてもよい。

【0032】撥水層5は、フッ化化合物を用いて形成されたものであり、当該フッ化化合物中に含まれる所定の化学構造部位とコア4側の上述の化学官能基との結合反応により、コア4の表面に化学結合している。

【0033】上述のフッ化化合物は、その構造中にコア4側の上述の官能基と直接に化学反応可能な化学構造部位を有し、かつ撥水性粒子3に所要の撥水性を付与し得るものであれば、特に限定されない。ここで、コア4側の官能基と直接に化学反応可能な化学構造部位としては、例えば、モノフルオロカーボン構造やカルボン酸の酸無水物構造などを挙げることができる。フッ化化合物は、このような化学構造部位を2種以上有していてよい。ここで、モノフルオロカーボン構造とは、炭素原子に対して1つのフッ素原子が結合している炭素-フッ素結合構造（以下、"CF"と略す）をいい、具体的には下記の構造式で示される構造をいう。なお、このようなモノフルオロカーボン構造には、酸フルオライド構造も含まれる。

【0034】

【化3】

10 【0035】フッ化化合物が有する化学構造部位の種類毎に、それと反応可能なコア4側の好ましい官能基の種類を例示すると次によくなる。

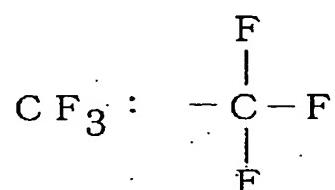
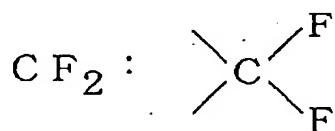
【0036】（フッ化化合物側の化学構造部位がモノフルオロカーボン構造の場合）アミノ基、水酸基、メルカプト基。

（フッ化化合物側の化学構造部位が酸フルオライド基またはカルボン酸の酸無水物構造の場合）アミノ基、水酸基、メルカプト基。

【0037】本発明で用いられるフッ化化合物のうち、上述のモノフルオロカーボン構造を含むものは、当該モノフルオロカーボン構造の他に、撥水・撥油性に寄与し得る官能基として、炭素原子に対して2つのフッ素原子が結合している炭素-フッ素結合構造（以下、"CF<sub>2</sub>"と略す）、および炭素原子に対して3つのフッ素原子が結合している炭素-フッ素結合構造（以下、"CF<sub>3</sub>"と略す）のうちのいずれか、または両者が含まれていてもよい。この場合、フッ化化合物に含まれるこれら3種の炭素-フッ素結合構造の割合は、特に限定されるものではない。因に、CF<sub>2</sub>およびCF<sub>3</sub>の構造を式で示すと下記のようになる。

【0038】

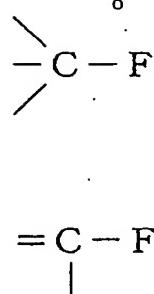
【化4】



40

【0039】本発明で用いられるこのようなフッ化化合物のうち好ましいものとしては、モノフルオロカーボン構造を有する芳香族フルオロカーボン類およびその誘導体、並びにフッ化ピッチを挙げることができる。このうち、モノフルオロカーボン構造を有する芳香族フルオロカーボン類としては、例えば、六フッ化ベンゼン（ヘキサフルオロベンゼン）、オクタフルオロナフタレン、デ

50



9  
カフルオロアンスラセン、デカフルオロフェナ NSレンおよびデカフルオロピレンを挙げることができる。なお、より撥水性の高い複合メッキ被膜1を形成する必要がある場合には、フッ化化合物としてフッ化ピッチを用いるのが好ましい。

【0040】ここで、フッ化ピッチは、ピッチをフッ素ガスを用いてフッ素化することにより製造できる公知の物質であり、例えば、特開昭62-275190号公報に開示されている。なお、フッ化ピッチは、上述のモノフルオロカーボン構造の他に、カルボン酸の酸無水物構造を有する場合がある。

【0041】このようなフッ化ピッチを製造するために用いられるピッチは、一般に芳香族縮合六員環平面がメチレンなどの脂肪族炭化水素基により架橋しながら積層した層構造を有するものであり、通常、石油蒸留残渣、ナフサ熱分解残渣、エチレンボトム油、石炭液化油およびコールタールなどの石油系または石炭系重質油を蒸留して沸点が200°C未満の低沸点成分を除去したもの、ナフタレン等の縮合によって合成されたもの、およびこれらをさらに熱処理や水添処理したものである。具体的には、等方性ピッチ、メソフェースピッチ、水素化メソフェースピッチ、石油系または石炭系重質油を蒸留して低沸点成分を除去した後に生成するメソフェース球体からなるメソカーボンマイクロビーズなどを挙げができる。

【0042】上述のピッチを用いて目的とするフッ化ピッチを製造する際には、ピッチとフッ素ガスとを直接反応させる。この反応時の温度は、0~350°C程度に設定するのが好ましく、ピッチの軟化点以下に設定するのがより好ましい。また、反応時のフッ素ガス圧は、特に限定されるものではないが、一般に0.07~1.5気圧に設定するのが好ましい。なお、フッ素ガスとしては、窒素、ヘリウム、アルゴン、ネオンなどの不活性ガスを用いて希釈したものが用いられてもよい。

【0043】本発明で利用可能なフッ化ピッチとして好ましいものは、実質的に炭素原子とフッ素原子とからなり、フッ素と炭素との原子比(フッ素/炭素)が、例えば0.5~1.8程度のものである。このようなフッ化ピッチは、次の(a)、(b)、(c)および(d)の特性を示す。

【0044】(a) 粉末X線回折において、 $2\theta = 13^\circ$ 付近に最大強度のピークを示し、 $2\theta = 40^\circ$ 付近に最大強度ピークよりも強度の小さなピークを示す。

【0045】(b) X線光電子分光分析において、290.0±1.0 eVにCFに相当するピークおよび292.5±0.9 eV付近にCF<sub>2</sub>に相当するピークを示し、CFに相当するピークに対するCF<sub>2</sub>に相当するピークの強さの比が0.15~1.5程度である。

【0046】(c) 真空蒸留により膜を形成することができる。

(d) 30°Cにおける水に対する接触角が141°±8°である。

【0047】また、本発明では、透明樹脂状のフッ化ピッチを使用することもできる。透明樹脂状のフッ化ピッチは、例えば、フッ化ピッチをフッ素ガス雰囲気下において0.1~3°C/分程度、好ましくは0.5~1.5°C/分程度の昇温速度で250~400°C程度まで昇温し、所定時間、例えば1~18時間程度、好ましくは6~12時間程度反応させることにより製造することができる。この方法によれば、例えば次のような特性を示す透明樹脂状のフッ化ピッチを得ることができる。

#### 【0048】

F/C原子比：1.5~1.7

光透過率(250~900 nm)：90%

分子量：1,500~2,000

軟化点：150~250°C

【0049】上述の各種フッ化化合物は、2種以上のものが併用されてもよい。例えば、六フッ化ベンゼンにフッ化ピッチを溶解したものや2種以上のフッ化ピッチの混合物を用いることができる。

【0050】上述のフッ化化合物による撥水層5をコア4の表面に形成する場合は、上述のフッ化化合物を液状に調製し、これをコア4に塗布する。具体的には、上述のフッ化化合物が液状である場合(例えば、六フッ化ベンゼンの場合)はそのままの状態でコア4に塗布することができ、また、液状または固体状である場合は溶媒に溶解した状態でコア4に塗布することができる。なお、液状のフッ化化合物の場合であっても、溶媒に溶解して使用することが可能である。塗布方法としては、例えば、コア4に対して液状のフッ化化合物を吹き付ける方法やコア4を液状のフッ化化合物中に浸漬する方法などを採用することができる。

【0051】フッ化化合物を溶解するための溶媒としては、当該フッ化化合物を溶解し得るものであれば特に限定されないが、通常はフッ素系の溶媒が好ましく用いられる。ここで、フッ素系の溶媒としては、例えば、パーカルオロデカヒドロフェナ NSレン、パーカルオロデカリン、パーカルオロー-1-メチルデカリン、パーカルオロジメチルナフタレン、パーカルオロー-1,3-ジメチルシクロヘキサン、2,5-ジクロロベンゾトリフライド、クロロペンタフルオロベンゼン、1,1,2-トリクロロー-1,2,2-トリフルオロエタン(例えば、旭硝子株式会社製の商品名"フロンソルブ")、ヘキサフルオロベンゼン、1,3-ジトリフルオロメチルベンゼン、2,2,2-トリフルオロエタノール、トリフルオロメチルベンゼン、住友スリーエム株式会社製の商品名"PF5052"、パーカルオロー-2-ノルマルブチルフラン系溶媒(例えば、住友スリーエム株式会社製の商品名"フロリナートFC75")、トリスパーカルオロn-ブチルアミン系溶媒(例えば、住友スリーエム株

式会社製の商品名”フロリナートFC43”）、同じくトリスパーフルオロアルキルアミン系溶媒（例えば、住友スリーエム株式会社製の商品名”フロリナートFC3283”、同”フロリナートFC40”および同”フロリナートFC70”）、日本モンテジソン株式会社製のガルデンDO2（商品名）並びにクロロフルオロカーボン（例えば、旭硝子株式会社製の商品名”フロン113”）などを挙げることができる。このようなフッ素系の溶媒のうち特に好ましいものは、上述のフッ化化合物を溶解し易い点でクロロペンタフルオロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼンおよびトリスパーフルオロアルキルアミン系溶媒である。

【0052】フッ化化合物を溶媒に溶解して用いる場合は、通常、フッ化化合物の濃度が0.01～50重量%になるよう設定するのが好ましく、0.1～20重量%になるよう設定するのがより好ましい。当該濃度が0.01重量%未満の場合は、例えば後述するような浸漬によりコア4に対して撥水層5を形成する場合に浸漬時間を長く設定する必要があり、また、コア4に対して所要の撥水層5を形成しにくい場合がある。逆に、50重量%を超える場合は、フッ化化合物溶液の液粘度が高くなり過ぎて取り扱いが困難になるおそれがあり、また、溶媒中に不溶のフッ化化合物が残存し、コア4に対して均一な撥水層5を形成しにくい場合がある。

【0053】このように、本発明で用いられる上述の撥水性粒子3は、コア4に対して液状のフッ化化合物を塗布するだけで容易に製造することができる。すなわち、撥水性粒子3は、高速気流中衝撃装置などの特殊な装置を用いることなく容易に製造することができるので、安価入手でき、実用性が高い。

【0054】撥水性粒子3の粒径（平均粒径）は、特に限定されるものではないが、一般に、金属母材層2の厚さを超える場合は摩擦などの影響により撥水性粒子3が金属母材層2から脱離し易くなるので、金属母材層2の厚さよりも小さく設定されるのが好ましい。具体的には0.01～20μmに設定するのが好ましく、0.1～5μmに設定するのがより好ましい。粒径が0.01μm未満の場合は、工業的に生産が困難な場合がある。なお、撥水性粒子3は、金属母材層2中における均一な分散性を確保するために、粒径が20μm以上の粗大粒子を含まないように分級されたものを用いるのが好ましい。

【0055】本発明の複合メッキ被膜1において、撥水性粒子3が占める体積分率は、特に限定されるものではないが、通常は1～50%に設定するのが好ましく、10～40%に設定するのがより好ましい。この体積分率が50%を超える場合は、基材Sと複合メッキ被膜1との密着性が低下する場合がある。逆に、体積分率が1%未満の場合は、複合メッキ被膜1が良好な撥水性を発揮しないおそれがある。

【0056】上述の複合メッキ被膜1が形成される基材Sは、通常、複合メッキ被膜1により撥水性を付与する必要があるのであり、例えば、下記の通りである。

【0057】◎防錆性が要求される部材。例えば、各種の建築用資材や船舶用資材など。

◎着雪・着氷があると不都合が生じるおそれのある部材。例えば、製冰板、送電線、パラボラアンテナなど。

◎耐汚染性、撥油性、耐熱焦げ付き性などが要求される部材。例えば、食器洗い機の内面、洗濯機水槽内面、レンジフード、換気扇、テーブルコンロ天板、テーブルコンロ汁受け皿、オープン皿、焼き肉用鉄板、ロストル、ジンギスカン鍋、フライパン、ごとく、焼き網、ガスコンロ、オープン、電子レンジ、炊飯器、バーベキューコンロ、ホットプレート、鍋、オープントースター、電気ポット、電磁誘導ヒーター、システムキッチン天板、流し台（シンク）、水栓、混合水栓、ガス管内外面コートなど。

◎結露防止性が要求される部材。例えば、浴室の内装材。

◎撥水性および防汚性が要求される部材。例えば、浴槽。

◎熱伝導性が損なわれると不都合のある部材。例えば、排気トップ、熱交換器のフィン部、炭素繊維表面コート、炭素材コート、LNG氣化器蒸発板、コピーローラーなど。

◎離型性が要求される部材。例えば、金型。

◎撥水性および離氷性が要求される部材。例えば、航空機およびヘリコプター用部品。

◎摺動性が要求される部材。例えば、ガスバルブ内面コートなど。

◎良好な液切れ性が要求される部材。例えば、マイクロシリンジのニードル、ピペット、ディスペンサ、分液ポートおよび一般的のノズルなどの液体供給管。

【0058】このような基材Sを構成する具体的な材質は、電気メッキ法を適用可能なものであれば特に限定されるものではないが、例えば、銅、ステンレス鋼、一般鋼、アルミニウムおよびアルミニウム合金などの各種金属、炭素プレートや黒鉛プレートなどの炭素材などである。

【0059】このような基材Sは、複合メッキ被膜1との密着性を高めるために、当該複合メッキ被膜1が形成される部位が予め微細な凹凸状に粗面化されていてよい。このような粗面化の方法としては、フッ化水素酸、フッ化アンモニウムまたは塩酸などのエッチング剤水溶液を用いて基材Sを化学的に処理する方法、或いはショットブラスト処理、サンドブラスト処理、液体ホーニング処理およびスチールワイヤやスチールワールを用いた研磨処理などの機械的処理方法を採用することができる。

【0060】また、基材Sは、複合メッキ被膜1が形成

される面に、ニッケルメッキ層や銅メッキ層などの下地メッキ層を備えていてもよい。

【0061】上述のような本発明に係る複合メッキ被膜1は、それに含まれる撥水性粒子3の撥水層5のために良好な撥水性を發揮し得る。また、この撥水性粒子3は、内部にコア4を有しているため、金属母材層2中に安定にかつ強固に保持され得る。したがって、複合メッキ被膜1は、摩擦などを受けても撥水性粒子3が金属母材層2から脱離しにくいため、周辺の環境を汚染するおそれがあ少なく、また、撥水性が長期間良好に維持され得る。さらに、撥水性粒子3は、上述のように容易にかつ安価に製造することができ、入手し易いため、本発明の複合メッキ被膜は、製造が困難な硬質母材粒子を用いる従来のものに比べて実用性が高い。

#### 【0062】複合メッキ液

本発明に係る複合メッキ液は、上述の複合メッキ被膜1を形成するためのものである。この複合メッキ液は、主に、金属母材層2を形成するための金属塩溶液と、撥水性粒子とを含んでいる。

【0063】上述の金属塩溶液としては、金属母材層2を構成する金属、すなわち、上述のニッケル、銅、亜鉛、スズ、鉄、鉛、カドミウム、クロム、金や銀などの貴金属類、およびこれらの合金などの塩の水溶液を用いることができる。このような金属の利用可能な塩としては、塩化ニッケルなどの塩化物塩、炭酸ニッケルなどの炭酸塩、スルファミン酸ニッケルなどのスルファミン酸塩などを例示することができる。なお、金属塩溶液の濃度は、通常、2～10重量%に設定するのが好ましい。

【0064】一方、上述の金属塩溶液に含まれる撥水性粒子は、上述の複合メッキ被膜1の金属母材層2中に分散されたものと同様のもの、すなわち、上述のコア4と撥水層5とを有する撥水性粒子3である。

【0065】本発明の複合メッキ液における撥水性粒子の含有量は、複合メッキ被膜1において撥水性粒子3が占める上述の体積分率を達成可能な範囲であれば特に限定されるものではないが、通常、5～100g/1が好ましく、10～80g/1がより好ましい。

【0066】また、本発明の複合メッキ液は、表面に撥水層を有する撥水性粒子を上述の金属塩溶液中に均一に分散させかつ当該撥水性粒子の表面が完全に濡れた状態になるよう設定するのが好ましいため、界面活性剤を添加するのが好ましい。利用可能な界面活性剤としては、水溶性のカチオン系界面活性剤、水溶性の非イオン系界面活性剤およびメッキ液のpH値においてカチオン性を示し得る水溶性の両性界面活性剤を挙げることができる。

【0067】ここで、水溶性のカチオン系界面活性剤としては、例えば、第4級アンモニウム塩、第2級アミン塩および第3級アミン塩を用いることができる。また、水溶性の非イオン系界面活性剤としては、例えば、ポリ

オキシエチレン系、ポリエチレンイミン系およびエステル系のものを用いることができる。さらに、水溶性の両性界面活性剤としては、例えば、カルボン酸系やスルホン酸系のものを用いることができる。なお、これらの界面活性剤としては、複合メッキ被膜1中に残留した場合を考慮して、分子中に炭素-フッ素結合を有するフッ素系界面活性剤を用いるのが特に好ましい。

【0068】上述の界面活性剤の添加量は、通常、撥水性粒子1gに対して10～100mgに設定するのが好ましく、20～60mgに設定するのがより好ましい。

10 この添加量が10mg未満の場合は、撥水性微粒子が均一に分散しにくくなる。逆に、100mgを超えると、界面活性剤が複合メッキ被膜中に残留し、当該メッキ被膜の撥水性を著しく低下させる場合がある。

【0069】さらに、本発明の複合メッキ液は、上述の各種成分の他に、一次光沢剤、二次光沢剤、複合メッキ被膜を着色するための顔料などの、メッキ液に通常添加され得る各種の添加剤を含んでいてもよい。

【0070】なお、本発明の複合メッキ被膜は、上述の金属塩溶液中に撥水性粒子およびその他の添加剤などを添加して混合・分散させると製造することができる。

#### 【0071】複合メッキ被膜の形成方法

本発明に係る複合メッキ被膜の形成方法は、上述の複合メッキ被膜1を形成するための方法である。この方法では、先ず、上述の複合メッキ液を調製する。そして、この複合メッキ液中に所定の基材Sを浸漬し、当該基材Sに対してメッキ法を適用する。

【0072】この際、複合メッキ被膜1に含まれる撥水性粒子3が金属母材層2中でムラなく均一に分散するようにするため、複合メッキ液は十分に攪拌するのが好ましい。攪拌方法は、特に限定されるものではないが、例えば、スクリュー攪拌、マグネチックスターラーによる攪拌など、公知の種々の方法を採用することができる。また、メッキ法としては、公知の無電解メッキ法や電解メッキ法を採用することができる。この際のメッキ条件は、一般的な複合メッキ法において採用されているものと同様に設定することができる。具体的には、基材Sの性質や複合メッキ液の種類などに応じて、液温、pH値および電流密度などを適宜設定することができる。

40 【0073】このような複合メッキ被膜の形成方法では、複合メッキ液中に含まれる金属塩が還元されて金属になり、当該金属が基材S上に電着する。これにより、基材S上に金属母材層2が形成される。この際、複合メッキ液中に含まれる撥水性粒子が同時に共析し、金属母材層2中に均一に分散する。これにより、基材S上には目的とする複合メッキ被膜1が形成される。

【0074】このようにして形成された複合メッキ被膜1は、熱処理するのが好ましい。このような熱処理を施すことにより、複合メッキ被膜1の撥水性をより高めることができる。この理由は定かではないが、複合メッキ

被膜1自体の熱的改質や界面活性剤の除去（熱分解、蒸発、昇華など）によるものと推察される。ここでの熱処理は、通常、処理温度を150～300℃に設定し、処理時間を30分～2時間に設定するのが好ましい。熱処理温度が150℃未満の場合は、十分な熱処理効果を得るために熱処理時間を長く設定する必要があり、効率的ではない。逆に、処理温度が300℃を超える場合は、複合メッキ被膜1が劣化するおそれがある。

#### 【0075】

##### 【実施例】

###### 製造例1（撥水性粒子の製造）

平均粒径が0.2μmのシリカ真球微粉末（株式会社アドマティクス製の商品名”シリカS-O-C1”）の表面を、アミノ基を有するシランカップリング剤（N-β（アミノエチル）-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン：信越化学工業株式会社製の商品名”KBM603”）の3重量%水溶液を用いて処理した後、100℃で1時間乾燥した。次に、フッ化ピッチを6重量%含む六フッ化ベンゼン溶液を調製し、これにシランカップリング剤で処理されたシリカ真球微粉末を浸漬して100℃で2時間処理した。その後、ボールミルを用いてシリカ真球微粉末を解碎した。これにより、シリカをコアとし、その表面にフッ化ピッチによる撥水層が形成された撥水性粒子を得た。

#### 【0076】製造例2（撥水性粒子の製造）

平均粒径が5μmのナイロン真球微粉末（東レ株式会社製）をフッ化ピッチを6重量%含む六フッ化ベンゼン溶液中に浸漬し、80℃で1時間処理した後に乾燥した。これにより、ナイロン真球をコアとし、その表面にフッ化ピッチによる撥水層が形成された撥水性粒子を得た。

#### 【0077】実施例1～3

スルファミン酸ニッケルを360g／1、塩化ニッケルを45g／1、ホウ酸を30g／1および界面活性剤（大日本インキ株式会社製のカチオン性界面活性剤：商品名”150Br”）を1.5g／1含むニッケルメッキ液を調製した。これに製造例1得られた撥水性粒子を50g／1の割合で添加して懸濁させ、複合メッキ液を得た。

【0078】得られた複合メッキ液に板状基材を浸漬して電解メッキ処理を施し、当該板状基材に複合メッキ被膜を形成した。ここでは、板状基材として鏡面を有するステンレス板（SUS430）を用い、また、メッキ処理の条件を下記のように設定した。

#### 【0079】

pH：4.1

電流密度：3, 5または7A/dm<sup>2</sup>

被膜の厚さ：10～13μm

#### 【0080】実施例4～6

板状基材をサンドブラスト処理（#150）されたステンレス板（SUS430）に変更した点を除き、実施例

1～3の場合と同様にして複合メッキ被膜を形成した。

#### 【0081】実施例7～9

実施例1～3で得られた複合メッキ被膜を熱処理した。ここでの熱処理条件は、250℃で1時間に設定した。

#### 【0082】実施例10～12

実施例4～6で得られた複合メッキ被膜を熱処理した。ここでの熱処理条件は、実施例7～9と同様に設定した。

#### 【0083】実施例13～15

10スルファミン酸ニッケルを360g／1、塩化ニッケルを45g／1、ホウ酸を30g／1、および界面活性剤（大日本インキ株式会社製のカチオン性界面活性剤：商品名”150Br”）を1.5g／1含むニッケルメッキ液を調製した。これに製造例2得られた撥水性粒子を50g／1の割合で添加して懸濁させ、さらに炭酸ニッケルを添加してpHを4.0～4.2に調整し、複合メッキ液を得た。

【0084】得られた複合メッキ液に板状基材を浸漬して電解メッキ処理を施し、当該板状基材に複合メッキ被膜を形成した。ここでは、板状基材として鏡面を有するステンレス板（SUS430）を用い、また、メッキ処理の条件は実施例1～3の場合と同様に設定した。

#### 【0085】実施例16～18

板状基材をサンドブラスト処理（#80）されたステンレス板（SUS430）に変更した点を除き、実施例13～15の場合と同様にして複合メッキ被膜を形成した。

#### 【0086】実施例19～21

実施例13～15で得られた複合メッキ被膜を熱処理した。ここでの熱処理条件は、250℃で1時間に設定した。

#### 【0087】実施例22～24

実施例16～18で得られた複合メッキ被膜を熱処理した。ここでの熱処理条件は、実施例19～21と同様に設定した。

#### 【0088】比較例1

製造例1で得られた撥水性粒子に代えて平均粒径が0.8μmのフッ化ピッチ粉末を70g／1の割合でニッケルメッキ液に添加した点を除いて実施例1～3と同様に操作し、複合メッキ被膜を得た。

#### 【0089】比較例2

製造例1で得られた撥水性粒子に代えて平均粒径が0.2μmのポリテトラフルオロエチレン（PTFE）樹脂粉末を60g／1の割合でニッケルメッキ液に添加した点を除いて実施例1～3と同様に操作し、複合メッキ被膜を得た。

#### 【0090】評価

実施例1～24および比較例1, 2で得られた複合メッキ被膜について、蒸留水を滴下した場合の接触角および転落角、ピッカース硬さ並びに動摩擦係数を評価した。

ここでは、形成直後の複合メッキ被膜に対する場合（形成直後）および十条キンバリー株式会社製の商品名”キムワイプ”を用いて表面を20回強く拭いた場合（摩擦処理後）のそれぞれについて、各評価をした。なお、摩擦処理後については、撥水性粒子、フッ化ピッチ粉末またはPTE樹脂粉末の脱落状況をさらに調べた。各評価の方法は下記の通りである。結果を表1および表2に示す。因に、通常のニッケルメッキ被膜は、ビックース硬さが250～400HVであり、また、動摩擦係数が0.5程度である。

【0091】（接触角）接触角計（協和界面科学株式会社製の”CA-A型”）を用いて評価した。

【0092】（転落角）接触角の測定で用いた接触角計に直径が3mmの水滴を滴下して滴下面を水平面から徐々に傾けて行き、水滴が流れるときの角度を転落角とした。

【0093】（ビックース硬さ）ビックース硬さ計（松沢精機株式会社製の商品名”DVK-1”）を用いて評価した。

【0094】（動摩擦係数）メッキ面を有する15cm×15cmの大きさのメッキ板を水平に固定し、その上に同様のメッキ面を有する5cm×5cmの大きさのメッキ板をメッキ面同士が対向するように重ねて配置した。そして、5cm×5cmの大きさのメッキ板上に100gの鉄製おもりを固定し、当該おもりに水平荷重を加えてメッキ板が滑っているときの荷重を動荷重とした。この動荷重から、下記の式に従って動摩擦係数を求めた。

#### 【0095】

【数1】動摩擦係数=動荷重／おもり重量

【0096】（脱落状況）キムワイプに付着した撥水性粒子、フッ化ピッチ粉末またはPTE樹脂粉末の付着状況を目視で判定した。評価の基準は次の通りである。

○：付着なし。

△：僅かな付着がある。

×：多量の付着がある。

#### 【0097】

【表1】

表 1

		実 施 例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )		3	5	7	3	5	7	3	5	7	3	5	7
接触角 (度)		形成直後	137	137	137	145	138	141	145	152	147	153	155
摩擦処理後		103	110	102	133	136	132	118	121	122	136	147	142
転落角 (度)		形成直後	>90	>90	>90	>90	>90	>90	24	8	33	13	4
摩擦処理後		>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	37	73
ビッカース		形成直後	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
硬さ (Hv)		500	480	490	550	520	500	600	550	580	650	600	600
動摩擦係数		形成直後	0.20	0.30	0.20	0.30	0.30	0.20	0.30	0.20	0.30	0.20	0.3
摩擦処理後		0.30	0.30	0.20	0.40	0.30	0.40	0.30	0.20	0.30	0.30	0.30	0.3
脱落状況		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0098】

【表2】

表 2

実 施 例												比較例				
	1	3	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	1	2	
電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )	3	5	7	3	5	7	3	5	7	3	5	7	5	7	5	5
	接触角 (度)	24	19	93	73	81	127	128	128	154	138	155	157	125	110	110
摩擦處理後	形成直後	116	108	111	110	125	128	96	116	117	117	133	145	110	110	110
	転落角 (度)	>90	>90	>90	>90	>90	>90	46	43	6	38	6	3	70	60	60
摩擦處理後	形成直後	>90	>90	>90	>90	>90	>90	58	>90	>90	32	28	75	65	65	65
	ビックース	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	350
硬さ (Hv)	形成直後	300	250	280	330	360	250	300	280	320	320	280	300	350	350	350
	摩擦處理後	0	30	30	40	30	30	30	20	30	30	30	30	20	30	20
動摩擦係数	形成直後	0	40	30	30	40	20	30	20	20	30	20	30	40	30	2
	摩擦處理後	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
脱落状況		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

## 【0099】

【発明の効果】本発明の複合メッキ被膜は、金属母材層中に分散された撥水性粒子が上述のようなコアとフッ化化合物による撥水層とを有しているので、摩擦を受けても撥水性粒子が脱落しにくく、摩擦に対して安定である。このため、この複合メッキ被膜は、周辺の環境を汚染するおそれが少なく、また、撥水性が低下しにくい。また、撥水性粒子の製造が容易であるため、製造が困難

な粒子を用いる必要がある従来の複合メッキ被膜に比べて実用性が高い。

【0100】また、本発明に係る複合メッキ液は、上述の撥水性粒子を含んでいたため、実用性が高く、しかも摩擦に対して安定な複合メッキ被膜を形成することができる。

【0101】さらに、本発明に係る複合メッキ被膜の形成方法は、本発明の複合メッキ液を用いているので、実

用性が高く、しかも摩擦に対して安定な複合メッキ被膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の一形態に係る複合メッキ被膜の縦断面図。

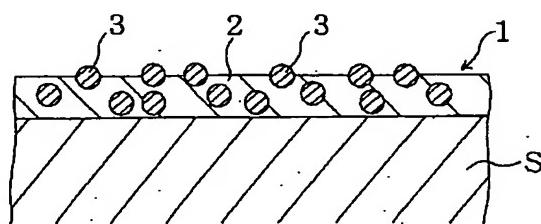
【図2】前記複合メッキ被膜に含まれる撥水性粒子の断面図。

\* 【符号の説明】

- 1 複合メッキ被膜
- 2 金属母材層
- 3 撥水性粒子
- 4 コア
- 5 撥水層

\*

【図1】



【図2】

